

N° d'enregistrement
au CNRS
AO 2730

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Christian BARRAQUÉ

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COEFFICIENTS DE
SOLVATATION. METHODE DES INDICATEURS D'OXYDO-
13 DEC. 1968 REDUCTION.

soutenue le Décembre 1968

devant la Commission d'Examen

MM. G. CHARLOT Président

B. TREMILLON Examineurs

R. SCHAAL



N° 529. — Coefficients de solvation d'ions dans les mélanges hydro-organiques.

Évaluation au moyen du couple ferrocène-ferricinium (*),

par Christian BARRAQUÉ (**), Jacques VEDEL et BERNARD TRÉMILLON.

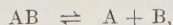
(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Recherches de Chimie Analytique, associé au CNRS, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 30.1.68.)

Les coefficients de solvation des ions hydrogène, argent, chlorure, bromure, iodure et thiocyanate ont été étudiés dans l'acétone, l'acétonitrile, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane, l'éthanol et leurs mélanges avec l'eau.

Après un bref rappel des diverses méthodes couramment utilisées pour l'évaluation de ces coefficients de solvation, deux modes d'exploitation des fonctions redox sont proposés. L'un, thermodynamiquement rigoureux, ne conduit qu'à des différences de coefficients de solvation d'ions de même charge; l'autre permet d'évaluer des coefficients de solvation proprement dits, en tenant compte d'hypothèses extra-thermodynamiques et en utilisant les fonctions $R_0(H)$ et $R_0(Ag)$ de STREHLow. Les deux interprétations proposées mènent à des résultats comparables.

Soit un équilibre chimique, par exemple un équilibre de dissociation du type simple :



pouvant s'établir soit en solution aqueuse, soit dans un

solvant S. Les constantes d'action de masse correspondantes, K_e et K_s , sont reliées entre elles par l'expression :

$$K_e = K_s \frac{\Gamma_A \cdot \Gamma_B}{\Gamma_{AB}}.$$

Les grandeurs Γ qui interviennent dans cette expression seront appelées *coefficients de solvation* (1); il a été également proposé les dénominations coefficients de partage (2), coefficients d'effet de milieu (3), ou coefficients d'activité dégénérés (4). Ils constituent une mesure

(*) Étude réalisée dans le cadre de la Recherche Coopération sur Programme du C.N.R.S., RCP n° 20, « Solvants et Sels fondus ».

(**) Mémoire recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences de C. BARRAQUÉ (en préparation).

des différences de potentiel chimique des espèces dissoutes dans les deux milieux :

$$(\mu_i^0)_s - (\mu_i^0)_e = RT \log \Gamma_i$$

et traduisent ainsi, pour un solvant donné, l'influence de la solvation sur l'activité a_i de l'espèce i . Si Γ est inférieur à l'unité, l'espèce dissoute est plus solvatée dans le solvant étudié que dans l'eau; dans le cas contraire, Γ est naturellement supérieur à l'unité. L'utilisation de ce coefficient revient à choisir un état de référence unique pour tous les solvants: l'état dans lequel se trouve chaque soluté lorsqu'il est infiniment dilué dans l'eau.

La connaissance des coefficients de solvation dans différents solvants permet d'y prévoir le déplacement des équilibres et, par suite, d'établir des corrélations entre les propriétés chimiques des solutés dans ces solvants.

Le problème se pose donc de savoir comment on peut atteindre expérimentalement ces grandeurs. Lorsqu'il s'agit d'une espèce dissoute à l'état moléculaire, on sait que le coefficient de solvation est alors voisin du rapport des solubilités dans l'eau et dans le solvant étudié (à condition, toutefois, que celles-ci soient suffisamment petites).

Par contre, la détermination du coefficient de solvation d'un ion n'est pas aussi simple. Thermodynamiquement, elle est inaccessible: en effet, l'ion considéré est toujours associé à un ion de signe contraire et toute donnée expérimentale ne traduit qu'une moyenne entre les propriétés des deux ions. Par ailleurs, toute détermination potentiométrique directe du transfert d'un ion d'un solvant à un autre est impossible par suite de l'existence d'une différence de potentiel de jonction inconnue à la surface de séparation des deux liquides.

Aussi, différentes méthodes ont-elles été proposées pour effectuer seulement une évaluation de ces coefficients: elles sont fondées sur des hypothèses extra-thermodynamiques concernant la valeur relative de certaines énergies de solvation. IZMAILOV (5) a montré qu'en associant à l'ion qu'on veut étudier, par exemple le proton, des ions de taille croissante — soit dans des piles du type: électrode à hydrogène/HX, AgX ↓ / Ag ↓, qui font intervenir un terme en $\Gamma_H \cdot \Gamma_X$; soit dans des piles du type: électrode à hydrogène/H⁺, M⁺/M ↓, qui conduisent au rapport Γ_H/Γ_M — et en portant les grandeurs ainsi obtenues en fonction de l'inverse du rayon de l'ion associé, on obtient, en extrapolant à rayon infini, le coefficient de solvation cherché, l'énergie de solvation d'un ion de rayon infini étant supposée nulle.

POPOVICH (6) et, plus récemment, PARKER et ses collaborateurs (7) ont repris une hypothèse de GRUNWALD (8) selon laquelle les coefficients de solvation de deux ions associés, volumineux et aussi identiques que possible, seraient égaux. Pour exploiter expérimentalement cette hypothèse, ils ont adopté le tétraphénylborate de tri (iso-octyl)butylammonium. Si s_e et s_s sont les produits de solubilité de ce sel dans l'eau et dans le solvant S, il existe entre ces deux valeurs la relation :

$$s_e = s_s \cdot \Gamma_+ \cdot \Gamma_-$$

soit alors :

$$\Gamma_+ = \Gamma_- = (s_e/s_s)^{1/2}$$

Γ_+ et Γ_- représentent ici les coefficients de solvation des deux gros ions. Ces ions de référence sont ensuite associés aux autres ions avec lesquels ils forment des composés peu solubles: il devient ainsi possible, en principe, de déterminer les coefficients de solvation de tous les ions. Cette méthode, principalement basée sur des mesures de produits de solubilité, présente l'avantage de ne pas nécessiter l'électroactivité des solutés.

D'autres auteurs ont fait l'hypothèse que les potentiels d'oxydo-réduction de certains ions, volumineux et peu chargés, étaient indépendants de la nature du solvant.

PLESKOW (9) a choisi comme référence l'électrode à rubidium; STREHLOW (10) proposa ensuite de remplacer ce système par le couple « ferrocène-cation ferricinium », qui donne des résultats très comparables mais est d'un emploi plus commode. Des fonctions R_0 ont été ainsi définies, qui permettent de comparer les propriétés de divers systèmes dans un grand nombre de solvants :

$$R_0 = (F/2,3 RT)(E_e^0 - E_s)$$

E_s étant le potentiel du couple oxydo-réducteur considéré dans le solvant et E_e^0 , son potentiel normal dans l'eau, mesurés tous deux par rapport au potentiel normal du ferrocène (supposé invariable). Une étude des propriétés des acides forts dans divers mélanges hydro-organiques a été effectuée par cette méthode (fonction $R_0(H)$) et a conduit à des résultats comparables à ceux obtenus par la méthode classique de l'échelle d'acidité H_0 (1), à laquelle s'apparente la fonction $R_0(H)$.

Nous avons donc envisagé l'utilisation de ces fonctions R_0 , basées sur des mesures aisées de potentiel d'oxydo-réduction, pour la détermination des coefficients de solvation de quelques cations et anions. Certaines des valeurs ainsi obtenues pourront être confrontées avec celles obtenues très récemment (*) par PARKER et coll. (7, 11), ce qui devrait fournir d'utiles indications quant à la validité des hypothèses de base.

Exploitation de la fonction R_0 d'un ion.

1. Cas du proton.

Rappelons le principe d'exploitation de la fonction $R_0(H)$ (1, 10). Celle-ci est déterminée à partir de la f.é.m. de la pile :

électrode à hydrogène (pression de $H_2 = 1$ atm.) | $H^+(ClO_4^-)$;
ferrocène, ferricinium⁺ (ClO_4^-) | Pt.

En appelant ΔE^0 la différence des potentiels normaux des deux couples oxydo-réducteurs impliqués dans cette pile ($\Delta E^0 = E_{\text{ferrocène}}^0 - E_H^0$), on a :

$$\Delta E^0 = \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{|H^+| |\text{ferrocène}|}{|\text{ferricinium}^+|}$$

(les symboles $| \dots |$ représentent les activités des solutés, au sens habituel du terme, l'état de référence étant la solution infiniment diluée). Compte tenu de la relation (1), il vient ainsi :

$$(\Delta E^0)_e = (\Delta E^0)_s + \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{\Gamma_H \cdot \Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

en désignant par Γ_H le coefficient de solvation du proton, et par Γ_R et Γ_{Ox} les coefficients de solvation du ferrocène (réducteur) et du cation ferricinium (oxydant).

Comme on peut écrire, d'autre part, pour l'électrode à hydrogène :

$$E_s = E_s^0 + \frac{2,3 RT}{F} \log |H^+| = E_s^0 + \frac{2,3 RT}{F} \log (m_H^+ \cdot \gamma_H^+).$$

on obtient finalement :

$$R_0(H) = -\log (m_H^+ \cdot \gamma_H^+) - \log \frac{\Gamma_H \cdot \Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

Dans le cas particulier où l'on fait $m_H^+ \cdot \gamma_H^+ = 1$ (c'est-

(*) Nous avons eu connaissance de ce dernier travail (7) après l'obtention de nos résultats.

à-dire pH = 0 dans le solvant S), on obtient la valeur particulière de la fonction $R_0(H)$ que nous appellerons $R_0^0(H)$:

$$R_0^0(H) = -\log \Gamma_H - \log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

D'où :

$$-\log \Gamma_H = R_0^0(H) + \log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

— $\log \Gamma_H$ se confond avec $R_0^0(H)$ dans la mesure où $\Gamma_R = \Gamma_{Ox}$.

Notons l'analogie formelle de la fonction $R_0(H)$ telle que nous venons de la définir avec la fonction d'acidité H_0 de HAMMETT :

$$H_0 = -\log (m_H^+ \cdot \gamma_H^+) - \log \frac{\Gamma_H \cdot \Gamma_I}{\Gamma_{HI}}$$

où Γ_I et Γ_{HI} désignent les coefficients de solvation respectifs des deux formes I et HI^+ de l'indicateur coloré utilisé pour la mesure spectrophotométrique. Lorsque $m_H^+ \cdot \gamma_H^+ = 1$, on mesure :

$$H_0^0 = -\log \Gamma_H - \log \frac{\Gamma_I}{\Gamma_{HI}}$$

et — $\log \Gamma_H$ se confond avec H_0^0 dans la mesure où $\Gamma_I = \Gamma_{HI}$.

2. Cas d'un autre ion électroactif (cation métallique).

Soit M^+ un cation métallique électroactif dont on désire atteindre une valeur du coefficient de solvation Γ_M . On mesure cette fois la f.é.m. de la pile (sans jonction) :

$$M/M^+(ClO_4^-); \text{ferrocène, ferricinium}^+(ClO_4^-)/Pt.$$

On obtient, comme dans le cas du proton :

$$\Delta E^0 = \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{[M^+][\text{ferrocène}]}{[\text{ferricinium}^+]}$$

$$(\Delta E^0)_e = (\Delta E^0)_s + \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{\Gamma_M \cdot \Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

Et finalement :

$$R_0(M) = -\log (m_M^+ \cdot \gamma_M^+) - \log \frac{\Gamma_M \cdot \Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

En faisant $m_M^+ \cdot \gamma_M^+ = 1$, on obtient la valeur particulière $R_0^0(M)$, telle que :

$$R_0^0(M) = -\log \Gamma_M - \log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

D'où :

$$-\log \Gamma_M = R_0^0(M) + \log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

— $\log \Gamma_M$ se confond avec $R_0^0(M)$, toujours dans la mesure où Γ_R et Γ_{Ox} restent identiques.

Cette hypothèse étant appuyée sur des considérations que l'on ne peut vérifier expérimentalement, les résultats ainsi obtenus resteront sujets à caution. Il existe toutefois une grandeur que l'on peut atteindre à l'aide de ces mesures et qui ne présente pas ce caractère d'incertitude. En effet, en se reportant à la valeur de $R_0^0(M)$:

$$R_0^0(M) = -\log \frac{\Gamma_M \cdot \Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

on voit qu'il est possible de remplacer le terme Γ_R (coefficient de solvation d'une molécule) par sa valeur déduite de mesures de solubilité (ou de coefficient de partage) du ferrocène. Il reste ainsi :

$$\log \Gamma_{Ox} - \log \Gamma_M = R_0^0(M) + \log \Gamma_R.$$

Cette relation montre qu'on peut déterminer (sans aucune hypothèse extra-thermodynamique, donc en toute rigueur) la différence de coefficient de solvation existant entre les deux cations ferricinium et M^+ . Cela revient en fait à comparer la différence de solvation d'un ion (M^+) à celle d'un autre (ferricinium) choisi comme référence (*). Nous pourrions étudier les variations de cette différence en fonction d'un paramètre commun comme l'activité de l'eau dans les mélanges hydro-organiques utilisés comme solvants.

3. Cas d'un ion non électroactif.

Si cet ion A forme avec un autre ion M (de signe contraire) un composé peu soluble AM (cas le plus simple), leurs coefficients de solvation Γ_A et Γ_M sont reliés par l'expression :

$$\log \Gamma_A + \log \Gamma_M = \log \frac{s_e}{s_s}$$

s_e et s_s étant les produits de solubilité de AM dans l'eau et dans le solvant S étudié.

A partir de mesures de produit de solubilité, il est encore possible ici de comparer — comme l'ont effectué PARKER et coll. (11) — la différence de solvation d'un ion à celle d'un autre de même signe choisi comme référence, à condition qu'ils forment tous deux un composé insoluble semblable avec un même ion de signe contraire. Il vient en effet, par exemple pour deux anions X^- et Y^- associables à M^+ :

$$\log \Gamma_X - \log \Gamma_Y = \log \left(\frac{s_{MX}}{s_{MY}} \right)_e - \log \left(\frac{s_{MX}}{s_{MY}} \right)_s$$

Mais, par ailleurs, en utilisant la valeur expérimentale $R_0^0(M)$ de l'ion électroactif M^+ , équivalente à $-\log \Gamma_M$ en posant l'hypothèse $\Gamma_R = \Gamma_{Ox}$, on obtient alors :

$$\log \Gamma_X = R_0^0(M) + \log \left(\frac{s_{MX}}{s_{MX}} \right)_e$$

$$\log \Gamma_Y = R_0^0(M) + \log \left(\frac{s_{MY}}{s_{MY}} \right)_s$$

Il revient au même de considérer directement la pile (sans jonction) :

$$M/MX \downarrow / X^-; \text{ferrocène, ferricinium}^+/Pt$$

dont la f.é.m. permet de déterminer la fonction :

$$R_0(X) = -\log (m_X^- \cdot \gamma_X^-) - \log \frac{\Gamma_X \cdot \Gamma_{Ox}}{\Gamma_R}$$

La valeur $R_0^0(X)$ pour $m_X^- \cdot \gamma_X^- = 1$ est reliée à $\log \Gamma_X$ par :

$$-\log \Gamma_X = R_0^0(X) - \log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$$

et nous pourrions admettre que — $\log \Gamma_X$ se confond avec $R_0^0(X)$ dans la mesure où $\Gamma_R = \Gamma_{Ox}$.

Dans la partie expérimentale qui va suivre, nous allons montrer à quels résultats conduisent ces deux modes d'exploitation des déterminations expérimentales de f.é.m. [$R_0(M)$] et de produits de solubilité [$R_0(X)$] —

(*) Il ne faut pas oublier que le coefficient de solvation Γ exprime déjà lui-même une différence de solvation de l'ion considéré entre le solvant S et l'eau.

l'un thermodynamiquement rigoureux mais ne conduisant qu'à des différences de coefficients de solvation d'ions de même charge, l'autre conduisant aux coefficients de solvation eux-mêmes mais au prix d'une hypothèse extra-thermodynamique dont la validité est incertaine — dans quelques mélanges hydro-organiques. L'ion M^+ choisi a été l'ion Ag^+ ; les anions X^- ont été les anions halogénures Cl^- , Br^- , I^- et l'anion SCN^- .

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Détermination des solubilités et des coefficients de solvation du ferrocène.

Les solubilités du ferrocène dans les divers mélanges hydro-organiques ont été déterminées en titrant les solutions saturées par une solution étalonée de chlorure ferrique dans le méthanol (12). Les résultats sont reproduits dans le tableau I, où les solubilités sont exprimées en molalité.

En solution purement aqueuse, la solubilité est trop faible pour permettre un titrage direct, et nous avons effectué une concentration préalable par épuisement par extractions répétées au moyen de tétrachlorure de carbone. La solubilité ainsi déterminée est égale à $3,1 \cdot 10^{-5}$ m. D'autres auteurs avaient déterminé la solubilité du ferrocène dans l'eau pure : KOLTHOFF et THOMAS (13) l'ont estimée par ampérométrie à $1,7 \cdot 10^{-5}$ m; COETZEE et CAMPION (14) ont trouvé par pesée, après extraction par CCl_4 , puis évaporation du solvant, $2,0 \cdot 10^{-5}$ m. Nos déterminations ont conduit à une valeur plus élevée, que nous avons retenue pour le calcul de $-\log \Gamma_R$.

2. Détermination de la fonction $R_0^0(Ag)$.

Au lieu de prendre comme potentiel de référence (dans chaque mélange solvant) le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium, nous avons adopté le potentiel de demi-vague de la courbe voltampérométrique correspondant à l'oxydation du ferrocène à une micro-électrode de platine tournante. Nous étant assurés que le système électrochimique se comportait réversiblement dans les conditions de mesure, $E_{1/2}$ ne diffère alors qu'extrêmement peu du potentiel normal, car on peut admettre qu'oxydant et

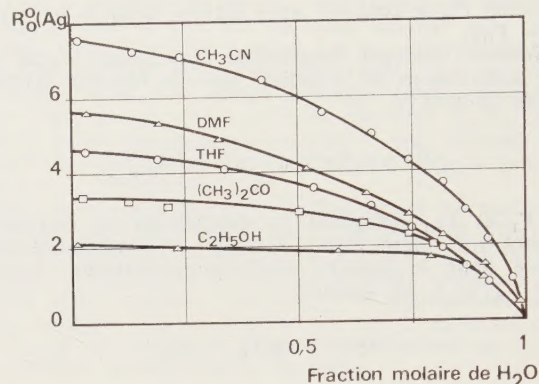


Fig. 1. — Variation de la fonction $R_0^0(Ag)$ en fonction de la fraction molaire d'eau dans les mélanges eau-acétone, eau-acétonitrile, eau-diméthylformamide, eau-tétrahydrofuranne, et eau-éthanol d'après (21, 22).

TABLEAU I

Solubilités et coefficients de solvation du ferrocène dans les mélanges eau + acétone, eau + éthanol, eau + acétonitrile, eau + diméthylformamide (DMF) et eau + tétrahydrofuranne (THF).

Poids % solv. org.	Mélanges eau + acétone			Mélanges eau + éthanol			Mélanges eau + acétonitrile		
	Fr. mol. du solv. org.	Solubilité du ferrocène	$-\log \Gamma_R$	Fr. molaire	Solubilité du ferrocène	$-\log \Gamma_R$	Fr. molaire	Solubilité du ferrocène	$-\log \Gamma_R$
5		$5,3 \cdot 10^{-5}$ m	0,23					$5,3 \cdot 10^{-5}$ m	0,23
10	0,033	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,45	0,041	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,29	0,046	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,44
20	0,072	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,91	0,089	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,59	0,098	$3,5 \cdot 10^{-4}$	1,05
30	0,117	$8,4 \cdot 10^{-4}$	1,63	0,143	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,13	0,158	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,65
40	0,171	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,85	0,206	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,69	0,226	$4,7 \cdot 10^{-3}$	2,18
50	0,236	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,32	0,281	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,97	0,305	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,55
60	0,317	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,81	0,370	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,43	0,397	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,81
70	0,420	$4,6 \cdot 10^{-2}$	3,17	0,477	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,59	0,506	$3,8 \cdot 10^{-2}$	3,08
80	0,553	$9,4 \cdot 10^{-2}$	3,48	0,610	$2,1 \cdot 10^{-2}$	2,83	0,637	$6,3 \cdot 10^{-2}$	3,31
90	0,736	$1,7 \cdot 10^{-1}$	3,74	0,778	$6,2 \cdot 10^{-2}$	3,30	0,798	$8,6 \cdot 10^{-2}$	3,45
100	1,00	$2,8 \cdot 10^{-1}$	3,96	1,00	$1,2 \cdot 10^{-1}$	3,59	1,000	$1,4 \cdot 10^{-1}$	3,65

TABLEAU I suite.

Poids % solv. org.	Mélanges eau + DMF			Mélanges eau + THF		
	Fr. mol. solv. org.	Solubilité du ferrocène	$-\log \Gamma_R$	Fr. mol.	Solubilité du ferrocène	$-\log \Gamma_R$
20	0,058	$1,6 \cdot 10^{-4}$ m	0,71	0,059	$6,6 \cdot 10^{-4}$ m	1,33
40	0,141	$9,6 \cdot 10^{-4}$	1,49	0,142	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,59
60	0,272	$6,7 \cdot 10^{-3}$	2,34	0,291	$8,1 \cdot 10^{-2}$	3,51
80	0,496	$4,0 \cdot 10^{-2}$	3,11	0,505	$2,5 \cdot 10^{-1}$	3,91
100	1,000	$4,0 \cdot 10^{-1}$	4,11	1,000	1,1	4,55

TABLEAU II

Produits de solubilité des halogénures et du thiocyanate d'argent et fonctions R_0^0 des ions Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- et SCN^- dans les mélanges eau + acétone, eau + acétonitrile, eau + tétrahydrofurane, eau + diméthylformamide et eau + éthanol.

Fraction molaire de solvant organique	— log (produit de solubilité) de				R ₀					Activité de l'eau [d'après (17)]
	AgCl	AgBr	AgI	AgSCN	Ag ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	
1. Mélanges eau + acétone.										
0	13,1	15,6	19,3	15,2	0	0	0	0	0	1
0,058	13,6	16,0	19,4	15,2	0,5	— 0,9	— 0,8	— 0,5	— 0,1	0,94
0,096	13,8	16,0	19,4	15,3	0,9	— 1,6	— 1,3	— 1,0	— 0,5	0,90
0,141	13,4	16,1	19,4	15,0	1,5	— 1,8	— 1,9	— 1,6	— 0,8	0,87
0,198	14,0	16,2	19,4	14,8	2,0	— 2,9	— 2,5	— 2,1	— 1,1	0,83
0,270	14,6	16,7	19,7	15,0	2,3	— 3,8	— 3,3	— 2,6	— 1,6	0,80
0,366	15,4	17,3	20,1	15,3	2,6	— 4,9	— 4,2	— 3,3	— 2,2	0,78
0,497	16,0	18,4	20,5	15,8	2,9	— 5,9	— 5,7	— 4,2	— 3,1	0,72
0,690	16,7	19,5	21,2	16,6	3,1	— 6,7	— 7,0	— 5,0	— 4,1	—
0,825	17,3	19,8	21,5	17,0	3,3	— 7,6	— 7,4	— 5,5	— 4,6	—
0,986	17,8	19,9	21,7	17,4	3,4	— 8,1	— 7,6	— 5,8	— 5,0	—
2. Mélanges eau + acétonitrile.										
0,079	12,1	14,3	17,9	13,8	2,1	— 1,1	— 0,7	— 0,5	— 0,5	0,91
0,129	11,8	13,9	17,3	13,1	2,9	— 1,6	— 1,2	— 0,9	— 0,8	0,87
0,187	11,7	13,4	16,9	12,9	3,6	— 2,3	— 1,4	— 1,2	— 1,2	0,83
0,256	11,5	13,3	16,5	12,5	4,3	— 2,7	— 2,0	— 1,5	— 1,5	0,80
0,341	11,4	13,3	16,3	12,4	4,9	— 3,2	— 2,7	— 1,9	— 2,0	0,77
0,446	11,2	13,2	16,0	12,2	5,7	— 3,8	— 3,3	— 2,4	— 2,6	0,74
0,579	11,2	13,3	15,9	12,0	6,4	— 4,5	— 4,1	— 3,0	— 3,1	—
0,756	11,2	13,5	15,8	11,9	7,0	— 5,1	— 5,0	— 3,6	— 3,7	—
0,867	11,3	13,8	15,9	11,9	7,3	— 5,5	— 5,5	— 3,9	— 4,0	—
0,972	11,4	14,0	15,9	11,9	7,6	— 5,9	— 6,0	— 4,1	— 4,3	—
3. Mélanges eau + tétrahydrofuranne.										
0,052	14,1	16,2	19,8	15,7	0,5	— 1,4	— 1,1	— 1,0	— 0,9	0,95
0,087	14,2	16,5	20,0	15,9	1,0	— 2,2	— 2,0	— 1,7	— 1,7	0,91
0,129	14,7	16,9	20,3	16,1	1,4	— 3,0	— 2,8	— 2,5	— 2,3	0,86
0,181	15,0	17,3	20,8	16,4	1,9	— 3,8	— 3,7	— 3,4	— 3,1	0,84
0,249	15,5	17,8	21,3	16,8	2,5	— 4,9	— 4,7	— 4,4	— 4,0	0,82
0,341	16,2	18,5	21,7	17,3	3,0	— 6,1	— 5,9	— 5,4	— 5,1	0,80
0,470	17,2	19,4	22,5	18,0	3,5	— 7,6	— 7,4	— 6,7	— 6,3	—
0,666	18,2	20,4	23,0	18,6	4,1	— 9,2	— 8,9	— 7,7	— 7,5	—
0,808	18,5	20,7	23,1	19,0	4,4	— 9,8	— 9,5	— 8,2	— 8,1	—
0,957	18,7	20,9	23,2	19,3	4,6	— 10,1	— 9,9	— 8,5	— 8,6	—
4. Mélanges eau + diméthylformamide.										
0,055	13,1	15,2	18,7	14,9	1,2	— 1,2	— 0,8	— 0,6	— 0,8	—
0,091	13,3	15,4	18,7	15,0	1,5	— 1,7	— 1,3	— 0,9	— 1,2	—
0,134	13,3	15,4	18,5	14,8	1,9	— 2,1	— 1,7	— 1,1	— 1,5	—
0,188	13,5	15,5	18,2	14,8	2,3	— 2,6	— 2,1	— 1,2	— 1,8	—
0,258	13,5	15,5	18,2	14,5	2,8	— 3,2	— 2,7	— 1,7	— 2,1	—
0,351	13,9	15,6	18,0	14,3	3,4	— 4,1	— 3,4	— 2,0	— 2,4	—
0,482	14,3	15,8	17,7	14,0	4,0	— 5,2	— 4,2	— 2,4	— 2,7	—
0,677	14,7	16,0	17,3	13,4	4,9	— 6,4	— 5,3	— 2,9	— 3,0	—
0,815	15,0	16,1	17,0	13,1	5,3	— 7,1	— 5,8	— 3,0	— 3,1	—
0,959	15,1	16,0	16,7	12,8	5,7	— 7,7	— 6,1	— 3,1	— 3,2	—
5. Mélanges eau + éthanol [d'après (1, 21, 22)].										
0,09	12,2	—	—	—	1,4	— 0,2	—	—	—	0,92
0,21	12,2	—	—	—	1,7	— 0,5	—	—	—	0,85
0,37	12,5	—	—	—	1,8	— 0,9	—	—	—	0,73
0,78	12,7	—	—	—	2	— 1,2	—	—	—	—
1	13,9	—	—	—	2,1	—	—	—	—	—

réducteur ont des coefficients de diffusion sans doute extrêmement voisins.

Nous avons alors mesuré les potentiels d'équilibre d'une électrode d'argent en présence d'ions Ag^+ en solution, par rapport à ce potentiel de référence. Nous nous sommes assurés, par une étude d'influence de la dilution, qu'il n'y avait pas à prendre en considération la formation éventuelle de paires d'ions entre les ions Ag^+ et les anions étrangers (NO_3^-), dans le cas des mélanges de faible constante diélectrique.

Les valeurs de $R_0(\text{Ag})$ déduites de ces mesures dans cinq mélanges hydro-organiques sont représentées, en fonction de la fraction molaire de l'eau dans le mélange, sur la figure 1.

Les résultats concernant l'éthanol ont été déduits des travaux de PARIAUD et SEQUELA (21), et de ANDERSON *et al.* (22)].

3. Détermination des fonctions $R_0(X)$.

En premier lieu, nous avons déterminé simplement le potentiel d'équilibre d'une électrode d'argent recouverte d'halogénure ou de thiocyanate d'argent en présence d'ions X^- en solution, par rapport au potentiel de demi-vague d'oxydation du ferrocène. Mais, pour plus de sûreté, nous avons procédé, en outre, à une détermination soignée des produits de solubilité des sels d'argent par titrages potentiométriques, ce qui nous a permis de bien vérifier la loi du produit de solubilité et d'éliminer ainsi les mesures où la formation de complexes variés entre Ag^+ et X^- interférerait (notamment dans les mélanges riches en diméthylformamide ou en acétone).

Grâce à un appareillage de titrage automatique (une burette à piston délivrant le réactif Ag^+ à la vitesse de 0,3 ml/mn), les produits de solubilité ont pu être déterminés dans des conditions expérimentales strictement identiques, à la fois dans l'eau pure et dans les différents mélanges, en particulier en ce qui concerne l'évolution des précipités. Puisque les grandeurs déterminées font intervenir des rapports de produits de solubilité, ce facteur n'intervient pas à condition que l'évolution du précipité soit toujours la même.

Les valeurs de $-\log s$ et de $R_0(X)$ résultant de ces mesures sont rassemblées dans le tableau II. Les concentrations y sont toutes exprimées en fractions molaires pour que s soit sans dimension.

4. Détermination de la fonction $R_0(\text{H})$ dans les mélanges eau + acétonitrile.

L'un de nous (1) a présenté dans un autre mémoire les résultats de la détermination de la fonction $R_0(\text{H})$ dans divers mélanges hydro-organiques au moyen de l'électrode à hydrogène. Toutefois, en ce qui concerne l'acétonitrile et ses mélanges avec l'eau, la détermination du potentiel de l'électrode à hydrogène s'avère très délicate et probablement erronée : en effet, l'acétonitrile peut subir une réduction par l'hydrogène, catalysée en milieu acide fort par le platinage de l'électrode indicatrice. Nous avons donc repris cette détermination en utilisant, non plus l'électrode à hydrogène, mais l'électrode de verre.

Il a été montré (15, 16) que, dans certains mélanges hydro-organiques, l'indication d'une électrode de verre conduit aux mêmes résultats que l'électrode à hydrogène, ce qui prouve que la différence de potentiel de membrane de verre reste uniquement fonction du rapport des activités du proton de part et d'autre de la membrane.

TABLEAU III

Valeurs de $R_0(\text{H})$ dans les mélanges eau + acétonitrile.

% poids solv. org.	E_s^0 mV (± 3 mV)	$R_0(\text{H})$	
		Électrode de verre	Électrode à $\text{H}_2[1]$
0	— 73	0	0
10	— 92	0,30	— 0,30
20	— 113	0,65	+ 0,40
30	— 127	0,89	+ 1,00
40	— 161	1,45	+ 1,40
60	— 194	2,01	+ 1,80
70	— 205	2,20	+ 1,90

L'électrode de verre utilisée a été ré-étalonnée entre chaque série de mesures dans les mélanges eau + acétonitrile; dans tous les cas, son potentiel a varié selon la relation :

$$E = E_s^0 - 0,065 \text{ pH}.$$

La valeur de E_s^0 (potentiel à pH = 0), mesurée par rapport au potentiel du couple ferrocène-ferricinium, conduit à une valeur de $R_0(\text{H})$. Le tableau III présente ces valeurs dans plusieurs mélanges.

Les résultats obtenus ici sont quelque peu différents de ceux obtenus à l'aide de l'électrode à hydrogène (1); en particulier, la variation de $R_0(\text{H})$ en fonction du pourcentage d'acétonitrile ne présente plus de minimum. Nous pensons que ce désaccord est dû à un fonctionnement défectueux de l'électrode à hydrogène en présence d'acétonitrile et que les résultats présents sont les plus significatifs.

Discussion.

A. Comparaison des coefficients de solvation de deux ions de même charge.

1. Comparaison entre le proton et l'ion ferricinium.

M. LUCAS (17) a montré que le pK_a d'un couple acide-base du type HB^+/B , dissous dans des solutions salines concentrées ou dans des mélanges eau + solvant organique moins basique que l'eau, ne dépend que de la solubilité de la base B et de l'activité $a_{\text{H}_2\text{O}}$ de l'eau. Ceci revient à dire que la quantité $\log (\Gamma_{\text{HB}^+}/\Gamma_{\text{H}})$ ne dépend que de $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Nous avons voulu vérifier s'il en était de même pour les valeurs de $\log (\Gamma_{\text{OX}}/\Gamma_{\text{H}})$, les variations des fonctions $R_0(\text{H})$ et H_0 étant formellement les mêmes. Pour cela, nous avons porté les variations des valeurs de $\log (\Gamma_{\text{OX}}/\Gamma_{\text{H}}) = R_0(\text{H}) + \log \Gamma_{\text{R}}$ en fonction de l'activité de l'eau, pour les mélanges eau + acétone, eau + éthanol [en reprenant les résultats de (1)] et eau + acétonitrile. On peut voir, sur la figure 2, que l'on n'obtient pas de relation simple analogue à celle de LUCAS. Ceci peut être dû au fait que les quantités $\log (\Gamma_{\text{OX}}/\Gamma_{\text{H}})$ et $\log (\Gamma_{\text{HB}^+}/\Gamma_{\text{H}})$ traduisent des différences d'énergie de solvation d'ions. Les ions HB^+ et H^+ seraient ainsi solvatés de façon analogue et prépondérante par l'eau, et subiraient des variations semblables de solvation quelle que soit la substance (très peu basique) modifiant l'activité de l'eau. Par contre, la solvation de l'ion ferricinium serait différente de celle du proton et dépendrait davantage des influences des solvants organiques.

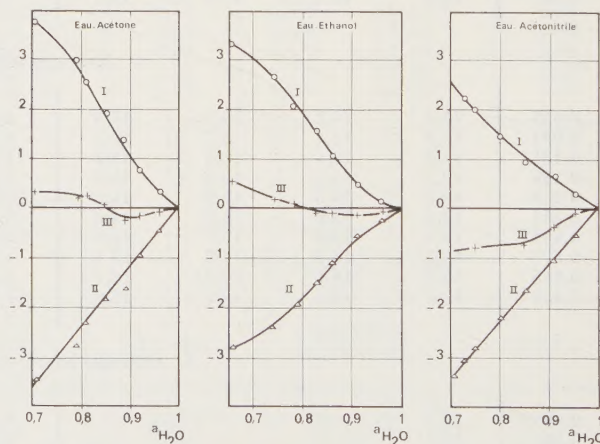


Fig. 2. — Variations comparées de $R_0(\text{H})$ [courbes I], $\log \Gamma_{\text{R}}$ [courbes II] et $\log (\Gamma_{\text{OX}}/\Gamma_{\text{H}})$ [courbes III] en fonction de l'activité de l'eau, dans les mélanges eau-acétone, eau-éthanol et eau-acétonitrile.

2. Comparaison entre les ions Ag^+ et ferricinium.

La corrélation entre $\log (\Gamma_{\text{Ox}}/\Gamma_{\text{Ag}})$ et l'activité de l'eau n'est pas, non plus, indépendante de la nature du solvant organique. Aussi, avons-nous abandonné l'activité de l'eau comme variable de composition du solvant.

Sur la figure 3 sont portées les variations de $\log (\Gamma_{\text{Ox}}/\Gamma_{\text{Ag}})$ en fonction de la fraction molaire d'eau dans le mélange.

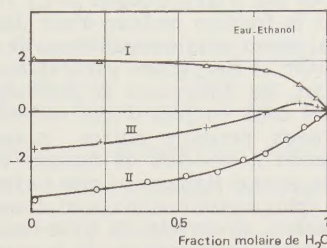
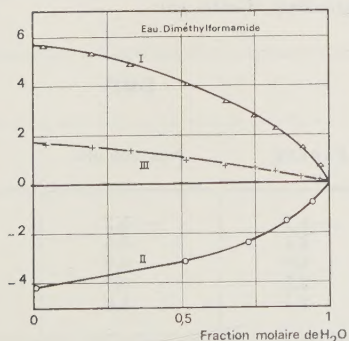
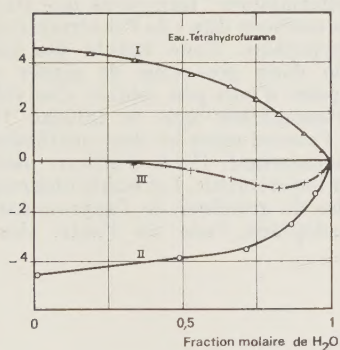
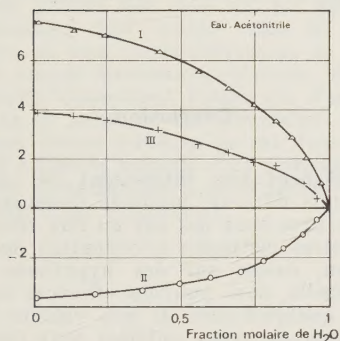
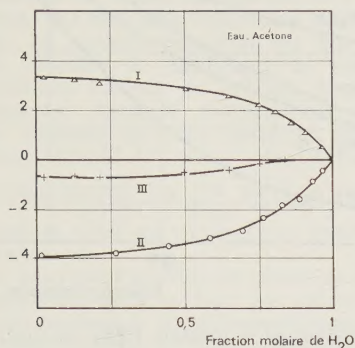


Fig. 3. — Variations comparées de $R_0^0(\text{Ag})$ [courbes I], $\log \Gamma_{\text{R}}$ [courbes II] et $\log (\Gamma_{\text{Ox}}/\Gamma_{\text{Ag}})$ [courbes III] en fonction de la fraction molaire d'eau dans les mélanges eau-acétone, eau-acétonitrile, eau-diméthylformamide, eau-tétrahydrofuranne, et eau-éthanol d'après (21, 22).

Au total, à l'exception des mélanges eau + acétonitrile, nous constatons tout de même une certaine analogie entre les variations de solvation aussi bien pour H^+ et l'ion ferricinium que pour Ag^+ et l'ion ferricinium. La valeur de $\log (\Gamma_{\text{Ox}}/\Gamma_{\text{H}})$ ou de $\log (\Gamma_{\text{Ox}}/\Gamma_{\text{Ag}})$ reste en effet relativement faible (inférieure à une unité). Ceci est l'indice d'interactions, entre les cations solutés et les mélanges-solvants, qui sont sans doute mixtes (à la fois hydratation et solvation organique) tout au moins pour le ferricinium, mais qui sont assez semblables. Il n'en est pas de même pour les mélanges eau + acétonitrile où l'on constate que, lorsque la proportion de solvant organique augmente, la solvation de l'ion ferricinium augmente plus vite (ou diminue moins rapidement) que celle du proton, mais augmente beaucoup moins vite que celle de l'ion Ag^+ (la différence $\log \Gamma_{\text{Ox}} - \log \Gamma_{\text{Ag}}$ atteint 2 unités dans l'acétonitrile pur, et $\log \Gamma_{\text{H}} - \log \Gamma_{\text{Ag}}$ atteint 3 unités). Cette constatation est en accord avec l'existence connue des complexes entre Ag^+ et CH_3CN , dont les constantes de stabilité en solution aqueuse ont été déterminées (18).

3. Comparaison entre les solvations des anions halogénures et SCN^- .

Nous avons choisi l'anion I^- comme ion de référence (en raison de sa taille) et nous avons représenté, figure 4,

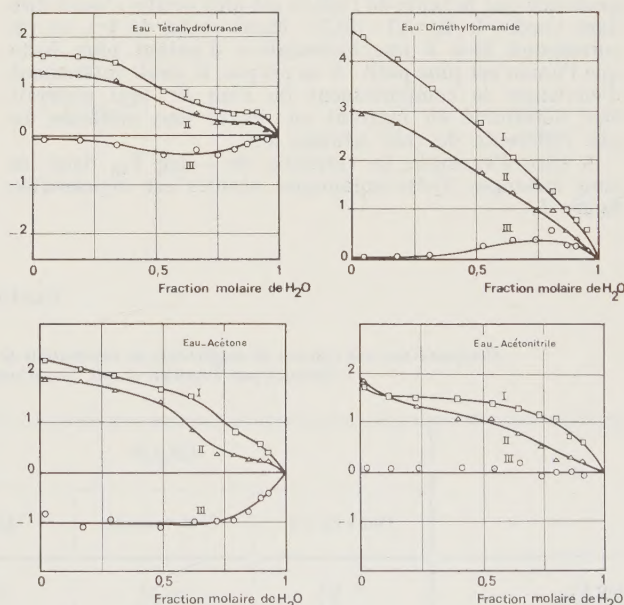


Fig. 4. — Variations comparées de $\log (\Gamma_{\text{I}}/\Gamma_{\text{Cl}})$ [courbes I], $\log (\Gamma_{\text{I}}/\Gamma_{\text{Br}})$ [courbes II] et $\log (\Gamma_{\text{I}}/\Gamma_{\text{SCN}})$ [courbes III] en fonction de la fraction molaire d'eau dans les mélanges eau-acétone, eau-acétonitrile, eau-diméthylformamide et eau-tétrahydrofuranne.

les variations de $\log (\Gamma_I/\Gamma_{Cl})$, $\log (\Gamma_I/\Gamma_{Br})$ et $\log (\Gamma_I/\Gamma_{SCN})$ en fonction de la fraction molaire d'eau dans le mélange.

Nous constatons un certain parallélisme de comportement entre les ions Cl^- et Br^- , d'une part, et les ions SCN^- et I^- , d'autre part, les différences de coefficients de solvation pour ces deux couples d'ions restant relativement faibles. Les deux premiers anions, moins volumineux et plus fortement accepteurs de liaisons hydrogène que les deux autres, sont certainement plus fortement hydratés et, par suite, plus sensibles aux variations de l'activité de l'eau. Toutefois, la corrélation avec l'activité de l'eau n'est à nouveau pas indépendante de la nature du solvant organique, ce qui montre que l'hydratation n'est pas seule en cause dans la solvation des anions et que certaines interactions organiques doivent également se produire.

Ces différentes comparaisons montrent que l'on ne peut tirer de corrélation simple comme LUCAS avait pu le faire dans son étude spectrophotométrique (17). Il n'est possible d'aller plus loin dans les conclusions qu'en cherchant à évaluer les coefficients de solvation individuels.

B. Évaluation des coefficients de solvation d'ions individuels et de la variation de solvation de ces ions dans des mélanges hydro-organiques.

Il suffit, comme nous l'avons établi dans la partie générale, de se reporter aux valeurs de R_0^0 (tableau II) qui sont égales à $-\log \Gamma$ si l'on admet comme l'a proposé STREHLow que $\Gamma_R = \Gamma_{OX}$. La figure 1 représente alors la variation de $-\log \Gamma_{Ag}$ dans cinq mélanges hydro-organiques. Si l'hypothèse de base est correcte, il apparaît que l'ion Ag^+ est plus fortement solvaté dans les mélanges hydro-organiques que dans l'eau pure et, à fractions molaires de solvants égales, l'énergie de solvation de l'ion diminue dans l'ordre :

acétonitrile > DMF > THF > acétone > éthanol.

Par contre, pour les anions envisagés, l'obtention de valeurs négatives de R_0^0 implique (toujours à condition que l'hypothèse de STREHLow soit valable) que ces anions sont moins fortement solvatés dans les mélanges hydro-organiques que dans l'eau pure. L'effet est d'autant plus prononcé que la taille de l'anion est plus petite, c'est-à-dire dans l'ordre $I^-/Br^-/Cl^-$ (SCN^- étant voisin de I^-), ce qui correspond bien à une hydratation d'autant plus forte que l'anion est plus petit. A ce propos, il serait intéressant d'envisager le comportement de l'ion F^- (qui pourrait être déterminé en mettant en œuvre une méthode un peu différente de celle utilisée ici).

A titre d'exemple, la variation de $-\log \Gamma_{Cl}$ dans les cinq mélanges hydro-organiques étudiés est représentée figure 5.

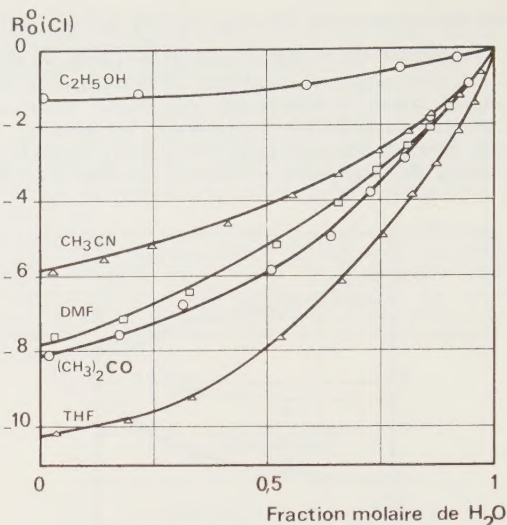


Fig. 5. — Variation de la fonction $R_0^0(Cl)$ en fonction de la fraction molaire d'eau dans les mélanges eau-acétone, eau-acétonitrile, eau-diméthylformamide, eau-tétrahydrofurane et eau-éthanol (21, 22).

Conclusion.

Il est finalement très intéressant de confronter les résultats déduits de cette méthode basée sur l'hypothèse de STREHLow avec ceux qui ont pu être tirés de l'exploitation des autres méthodes d'évaluation des coefficients de solvation, basées sur des hypothèses différentes. A l'heure actuelle, nous pouvons effectuer cette confrontation entre quelques-unes de nos valeurs de $-\log \Gamma$ et quelques-unes de celles publiées tout récemment par PARKER et coll. (7), pour deux solvants purs, l'acétonitrile et le diméthylformamide. Rappelons que PARKER et coll. ont exploité la méthode dite « de l'électrolyte de référence », basée sur l'hypothèse d'une égalité des coefficients de solvation de deux gros ions de signes opposés, qui forment une paire d'ions peu soluble. Ces valeurs comparables sont rassemblées dans le tableau IV. On peut constater que l'accord entre les deux méthodes est, somme toute, assez satisfaisant. Il est d'ailleurs meilleur pour le DMF que pour l'acétonitrile. Les écarts observés permettent de fixer l'ordre de grandeur de l'approximation que l'on effectue en adoptant l'une ou l'autre des hypothèses

TABLEAU IV

Comparaison des valeurs de coefficients de solvation de quelques ions dans l'acétonitrile et le diméthylformamide, obtenues par PARKER et coll. (7), d'une part, et par nous-mêmes, d'autre part.

	CH ₃ CN			DMF		
	PARKER (7)	Nos valeurs	Écarts	PARKER	Nos valeurs	Écarts
$\log \Gamma_{Ag}$	— 5,1	— 7,1	+ 2	— 4,1	— 5,2	+ 1,1
$\log \Gamma_{Cl}$	8,4	7,0	1,4	8,8	8,5	+ 0,3
$\log \Gamma_{Br}$	5,9	6,5	— 0,6	6,8	6,9	— 0,1
$\log \Gamma_I$	3,5	4,9	— 1,4	2,5	3,7	— 1,2
$\log \Gamma_{SCN}$	3,4	5,9	— 2,5	2,7	4,0	— 1,3

sur lesquelles sont basées les deux méthodes d'évaluation.

Deux remarques appuient nos précédentes conclusions. La première concerne des travaux récents de POPOVYCH (19) et FRIEDMAN (20), qui ont étudié les énergies de transfert d'ions de l'eau à divers solvants organiques (méthanol, DMSO, carbonate de propylène, formamide, N-méthylformamide) en utilisant comme « électrolyte de référence » l'iodure de césium ou le tétrahydroborure de tétraphénylarsonium. Les auteurs concluent à une analogie de comportement des anions halogénures et à une solvation des cations qui reflète les différences entre les basicités des solvants. La seconde remarque est que PARKER (7) indique une identité de coefficient de solvation du cation ferricinium (dédit du produit de solubilité du tétraphénylborate) dans le méthanol et l'acétonitrile. Nous avons constaté qu'il en était de même pour le ferrocène dans l'éthanol et l'acétonitrile et nous en concluons que, vraisemblablement, $\log \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{Ox}}$ est à peu près le même

dans ces solvants. C'est un argument en faveur de l'hypothèse de STREHLOW.

Malgré un aussi petit nombre de points de comparaison, notre conclusion est qu'il ne faut pas attendre d'aucune des différentes méthodes extra-thermodynamiques d'évaluation des coefficients de solvation des ions une extrême rigueur, l'incertitude pesant sur leurs valeurs étant en fait bien plus grande que celle qui est due à l'imprécision des mesures; mais, malgré cela, on peut tirer de ces méthodes, et tout particulièrement de celle mettant en œuvre le couple ferrocène-ferricinium, des indications très fructueuses concernant l'influence d'un solvant sur les propriétés en solution. La corrélation entre échelles d'acidité dans divers solvants en est l'exemple le plus démonstratif à l'heure actuelle. Des corrélations similaires sont possibles certainement pour d'autres types de propriétés (stabilité des complexes).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. VEDEL, *Thèse*, Paris, 1967; *Ann. Chim.*, 1967, p. 337.
- (2) I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE et W. D. LARSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 2512.
- (3) R. G. BATES, *Determination of pH*, Wiley, New York, 1964.
- (4) E. GRUNWALD et J. BERKOWITZ, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4939.
- (5) N. A. IZMAILOV, *Zh. fiz. Khim.*, 1960, **34**, 2414.
- (6) O. POPOVYCH, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 558.
- (7) R. ALEXANDER et A. J. PARKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5549.
- (8) E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5801.
- (9) W. A. PLESKOW, *Usp. Khim.*, 1947, **7**, 254.
- (10) H. M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 1960, **64**, 483; H. STREHLOW, dans *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents* (J. J. LAGOWSKI éd.), Academic Press, New York, 1966, Vol. 1, p. 129.
- (11) R. ALEXANDER, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 3705.
- (12) D. M. KNIGHT et R. C. SCHLITT, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 470.
- (13) I. M. KOLTHOFF et F. G. THOMAS, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 3049.
- (14) J. F. COETZEE et J. J. CAMPION, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 2513.
- (15) K. SCHWABE et K. WANKMULLER, *Ber. Bunsenges.*, 1965, **69**, 528.
- (16) J. P. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3231.
- (17) M. LUCAS, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2767.
- (18) S.E. MANAHAN et R. T. IWAMOTO, *J. electroanal. Chem.*, 1967, **14**, 213.
- (19) O. POPOVYCH et R. M. FRIEDMAN, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 1671.
- (20) H. L. FRIEDMAN, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 1723.
- (21) J. C. PARIAUD et P. SEGUELA, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 1565.
- (22) K. P. ANDERSON, E. A. BUTLER, O. R. ANDERSON et E. M. WOOLLEY, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 3566.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 3917, 3^e trimestre 1968.

Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.
